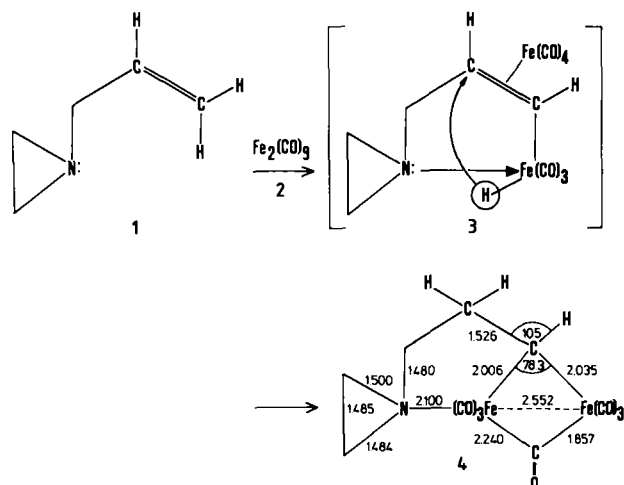


Verbindungen mit zweifach metalliertem Kohlenstoff durch metallinduzierte Vinyl-Ethyliden-Umlagerung**

Von Rudolf Aumann*, Gerald Henkel und Bernd Krebs

Metallkomplexe mit mehrfach metalliertem Kohlenstoff sind aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu Zwischenstufen, die bei Methylen-Übertragungsreaktionen, der Fischer-Tropsch-Synthese sowie der Olefin-Metathese diskutiert werden, von Interesse^[1]. Wir haben über eine Zweifachmetallierung durch Spaltung zweier geminaler C—C-Bindungen berichtet^[2] und beschreiben jetzt eine Zweifachmetallierung durch metallinduzierte 1,2-Wandlung einer olefinischen C—H-Bindung. Diese Reaktion läuft aufgrund des „Templat-Effekts“ bevorzugt in γ -Stellung zu einem Donoratom ab: So bildet sich bei Umsetzung von *N*-Allylaziridin **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ **2** in Ether der μ -Methylenkomplex **4** (rote Kristalle, $\text{Fp} = 86.5\text{--}87.5^\circ\text{C}$; MS: m/z 391; IR (Hexan): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 2067, 2016, 2000,



Schema 1. Für **4** sind Bindungslängen [Å] und -winkel [°] angegeben.

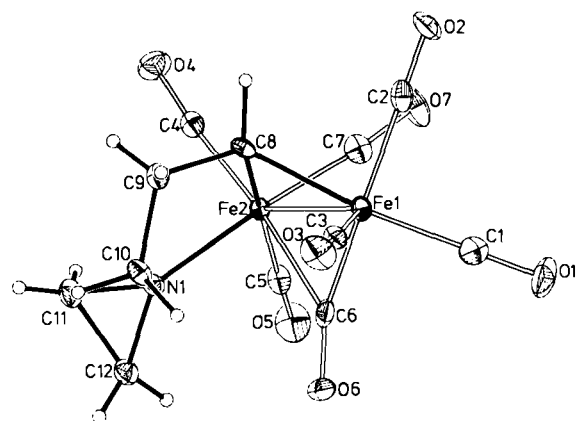


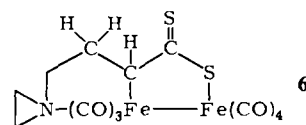
Fig. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (30% Wahrscheinlichkeit). **4** kristallisiert monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.307$ (2), $b = 9.225$ (2), $c = 13.329$ (2) Å, $\beta = 115.98$ (3)°, $Z = 4$ (bei -130°C , $R = 0.044$).

[*] Prof. Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster
Dr. G. Henkel, Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

1989, 1965, 1322 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2 = 1:2$): HCFe_2 , $\delta = 8.05$ ($^3J = 4.5$, $^5J = 2.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CFe_2 , $\delta = 136.7$) als einzige in Benzol lösliche Verbindung in ca. 10–15% (Schema 1).

Als Vorstufe von **4** postulieren wir einen zweikernigen Vinylkomplex **3**, der unter π,σ -Umlagerung und Wasserstoffwanderung vom Eisen zum β -C-Atom zu **4** isomerisiert. Das Methylen-C-Atom von **4** ist symmetrisch mit etwa gleichen Bindungslängen an die beiden Fe-Zentren gebunden, die ihrerseits durch eine starke Bindung verknüpft sind (Fig. 1). Das Aziridin-N ergänzt die durch das Methylen-C, durch drei terminale CO- und einen asymmetrisch gebundenen Brücken-CO-Liganden gebildete Koordination von Fe2 zu einem verzerrten Oktaeder. Fe1 ist von den CH- und CO-Brücken sowie von drei terminalen CO-Liganden koordiniert; daneben existiert eine sehr schwache Bindung zu C7 ($\text{Fe}—\text{C} 2.559$ (6) Å). Die Bindungen im Aziridin-Ring von **4** sind etwa so lang wie im freien Aziridin ($\text{C}—\text{C} 1.481$ (1), $\text{C}—\text{N} 1.475$ (1) Å^[4]), wobei die C—N-Bindung im koordinierten Ring (Mittelwert 1.491 Å) etwas länger ist.



4 reagiert in Lösung langsam mit CS_2 unter Insertion in eine $\text{Fe}—\text{C}-\sigma$ -Bindung zu **6** (identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Messungen).

Eingegangen am 31. Juli 1981,
ergänzt am 1. Februar 1982 [Z 983]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 506–512

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; 21 (1982) 117; F. Garnier, P. Krausz, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 91; E. Verkuijlen, *ibid.* 8 (1980) 53; R. C. Brady, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6182.
[2] R. Aumann, Horst Wörmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1976) 609; *Chem. Ber.* 110 (1977) 1442.
[4] B. Bak, S. Skaarup, *J. Mol. Struct.* 10 (1971) 385.

Selektive Aktivierung einer C—H-Bindung in Ethan durch photoangeregte Cu-Atome**

Von Geoffrey A. Ozin*, Steven A. Mitchell und Jamie Garcia-Prieto

Die auch bei industriellen Prozessen bedeutsame selektive Spaltung von C—H- und C—C-Bindungen^[1] ist wenig erforscht. Wir berichten über die Anregung des $^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$ -Übergangs von Cu-Atomen in Gegenwart von Ethan bei 12 K und über die Folgereaktionen: Es findet eine selektive Insertion von Cu-Atomen in C—H-Bindungen von Ethan statt; die C—C-Bindung wird dagegen nicht angegriffen.

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell
Lash Miller Chemistry Laboratory, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada M5S 1A1 (Kanada)
Dr. J. Garcia Prieto
Instituto Mexicano del Petróleo
Av. Cien Metros, No. 152, 14 D.F. Mexico (Mexiko)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Strategic Energy Programme vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), Canada, unterstützt. S. A. M. dankt dem NSERC, J. G. P. dem Instituto Mexicano del Petróleo für ein Stipendium.